DEVELOPMENT OF AN IMPROVED METHOD FOR MONITORING THE COMPOSITION OF ELECTROLYTE IN THE INCO COPPER REFINERY

FINAL REPORT

PART I: EXECUTIVE SUMMARY

COVERING WORK: SEPTEMBER 6/85 - MARCH 31/87

Submitted by Inco Ltd.

June 15, 1987

Authors: B.R. Conard
S. Stupavsky
P. Tyroler
E. Devuyst
J. Ambrose
R. Briseboix
B. Rogers
C. Smith
B. Tandi

CANMET CONTRACT: ISQ85-00148
DSS File No: 23SQ23440-5-9109

MICROMEDIA

26 pp

HIGHLIGHTS

The aim of the present research programme was to improve addition agent control at Inco's Copper Cliff Copper Refinery. To do this an experimental section, consisting of 20 full-sized commercial refinery cells, having an independent electrolyte recirculation circuit, was constructed at Copper Cliff and operated with increased anode-cathode spacing. Comparison was made with a selected group of 20 cells operating under normal conditions. At the same time experimental work was carried out at Inco's J. Roy Gordon Research Laboratory, Mississauga (JRGRL), to develop an electrochemical technique to monitor addition agent levels in the electrolyte. Not only were synthetic electrolytes investigated, but also electrolyte streams in the experimental section were monitored.

The addition agent system studied was glue-lignin-salt although a brief, unsuccessful, trial period was made using glue-thiourea-salt. During the thiourea period cathodes of poor quality, which were contaminated with sulphur, were produced. The cathode sheets were also prone to corrosion along the solution line causing handling problems.

During the work on the glue-lignin-salt system, three current densities were used: High current density (20% higher than the normal of 16.3 A/ft^2), moderately-increased current density (7.5% higher) and normal current density. The lower current densities were used towards the end of the reporting period when comparisons with cells operating in the main tankhouse were made.

Glue, thiourea and lignin produce characteristic changes in voltammetric curves at the low levels, such as 2-5 mg/L, normally employed in refining practice. The voltammetric technique was successfully applied to determine upset conditions in reagent additions to the experimental section of the tankhouse on a number of occasions.

It was also possible to identify the times when addition agents were changed or their addition rates significantly altered. However, the technique is not sufficiently sensitive for quantitative determination of addition agents, expecially when the addition agents were used in combination and when the background electrolyte was from the tankhouse rather than a simulation with pure reagents. The problem in real electrolyte is complicated by the presence of a (as yet undetermined) re-cycled species which also affected the shape of the curves and the characteristics of plating. The voltammetric curves were also influenced by changes in copper concentration, which, under normal operating conditions in the refinery, varied by as much as 20%. For these reasons, accurate determination of glue and lignin concentrations could not be made by voltammetry. A similar conclusion was reached with Hull Cell studies.

The experimental section campaign showed that the best results were achieved at normal current density with the wider spacing. The higher current efficiencies partially compensated for the potentially lower production due to the wider spacing. Addition agent control was less critical and the tendency for anode passivation was less at the lower current density. Filtration of the electrolyte was found to lower impurity levels and reduce nodules.

EXECUTIVE SUMMARY

OBJECTIVE

Levelling agents are routinely used in copper refining to promote smooth, dense, fine-grained cathodes. Animal glue, thiourea and chloride are most commonly used and only very recently have some refineries using these agents developed technology to quantitatively monitor their desired concentrations in tankhouse electrolyte.

Inco's Copper Cliff Copper Refinery (CCCR) departs from common practice by using a lignosulfonate (hereafter referred to as lignin) instead of thiourea. While past control of addition agents at CCCR has been adequate, a recent tightening of cathode purity specifications and a desire by Inco to operate at higher current densities have necessitated improvements to addition agent control. The objective of the present research program was to develop an electrochemical technique for use in monitoring and controlling CCCR addition agents.

TANKHOUSE TESTING-EXPERIMENTAL SECTION

An experimental section, consisting of 20 full-sized commercial refinery cells and having an independent electrolyte recirculation circuit, was adapted from existing cells at CCCR. Later in the programme a second 20 cell set with regular electrolyte and addition agents was included in the evaluation for comparison with the experimental section. Section work was performed by regular personnel and cathode quality was evaluated by usual CCCR techniques and personnel.

Forty-four, 14-day deposits were obtained during the course of this programme, all of them at the wider, 4" spacing. Three campaigns were conducted. The first used high current density (19.5 A/ft^2, 210 A/m^2) and employed glue-thiourea-chloride as addition agents, the second was conducted at the same high current density and used glue-lignin-

chloride, while the third was at moderately-increased (17.5) A/ft^2, 190 A/m^2) and normal (16.3 A/ft^2, 175 A/m^2) current densities using the glue-lignin-chloride addition agent system. During the third campaign the results from the experimental section were compared with 20 cells operating under normal tankhouse conditions.

The results of the first campaign can be summarized as follows.

1) Under conditions of increased spacing (4"), higher current density (19.5 A/ft^2, 210 A/m^2) and heavier anodes (705 pounds), cathodes acceptable for market were not regularly achieved with the thiourea, glue, salt reagent combination. Often coarse-grained, loosely-striated cathodes were produced with elevated sulfur values (7-129 ppm). Even smooth cathodes of acceptable quality produced in some tests contained elevated sulfur levels (10-34 ppm).

2) Cathodes produced using thiourea exhibited a definite solution line corrosion phenomenon resulting in an unacceptably high incidence of broken loops before and during pulling of the final cathodes.

3) Current efficiencies in the test cells were, on average, approximately 10 percentage points lower than in regular cells operating under normal tankhouse conditions.

4) Plating under the test conditions appeared to increase the tendency towards anode passivation. Higher electrolyte temperature and lower electrolyte strength were required to prevent passivation.

5) Plating at the higher current density appeared to increase starter sheet warpage in the first few days. Closer proximity of the cathode to one anode than the other resulted in a rougher deposit on that surface.

6) With respect to cathode quality, the best results were obtained with the following conditions:

glue	- 0.094 lbs/tank-day (1.4 mg/L)
thiourea	- 0.047 " " (0.7 ")
temperature	- 155°F (68°C) at cell inlet
circulation	- 21 L/Min/Cell
electrolyte strength, (Cu+Ni) x H_2SO_4	= 8,500-10,000
current density	- 19.5 A/ft^2, 210 A/m^2

The second campaign, conducted using glue-lignin-chloride and high current density, had the following results.

7) Poor quality copper was produced in the six-week transition period during which lignin was re-introduced and thiourea displaced from the electrolyte.

8) Results were not reproducible from test-to-test. Suspected causes of poor reproducibility were (i) the lack of bleed from the test circuit resulting in an imbalance of agents between fresh addition and recycle streams, (ii) a large recycle of electrolyte through the head tank overflow, and (iii) presence of suspended solids.

9) Compared to regular cells at 3-1/2" spacing with normal current density, the test conditions resulted in a 1-3 percentage point drop in cathode current efficiency.

10) Higher current density operation appeared to increase starter sheet warpage.

11) The best results achieved at high current density (19.5 A/ft^2, 210 A/m^2) with glue-lignin have been:

glue 0.22 lbs/tank-day (4.6 mg/L)
lignin 0.33 " (6.9 ")
circulation 15 L/min/cell

which represents a significant increase in both agents over normal CCCR practice at low current density to achieve the desired cathode quality, i.e. 0.07 lbs glue/tank/day (2.0 mg/L); 0.19 lbs lignin/tank/day (5.4 mg/L). These results agree with the optimum addition rates found in the laboratory cell when using refinery electrolyte.

12) Background species in recirculating electrolyte play important roles in levelling. The system with fresh lignin-glue additions took weeks to attain an electrolyte condition that yielded satisfactory deposits. In addition, when the electrolyte was not bled, a deleterious build-up of some agent caused deposit quality to deteriorate.

13) Despite slightly wider electrode spacing, higher current density operation requires better control of levelling agents, electrolyte temperature, electrolyte strength, starter sheet quality and anode specifications.

The results for the third campaign, where normal and moderately-increased current densities were used with glue-lignin-chloride, may be summarized as follows:

14) Plating results were generally reproducible from test to test with respect to cathode quality, current efficiency and cell productivity.

15) Compared to normal 3.5" spacing at normal current density, 4" spacing resulted in an overall 45% reduction in the number of shorts at both normal and moderately-increased (17.5 A/ft^2) current densities.

16) With 4" spacing and normal current density, current efficiency averaged 97% and cell productivity 625 lb/tank/day. Overall,

94% of cathode loads were rated acceptable for direct sale to market. Cathode nodulation ratings were 83% light, 11% medium and 6% heavy. Surface striation was tight.

17) With 4" spacing and moderately-increased current density, cathode physical quality deteriorated slightly compared to normal operation. The higher current density resulted in slightly coarser, more loosely-striated deposits with increased incidence of nodulation. Overall, 87% of cathode loads were acceptable for market. Cathode nodulation ratings were 52% light, 35% medium and 13% heavy. Current efficiency averaged 95% and cell productivity 650 lb/tank/day.

18) Cathodes of both normal and moderately-increased current densities were chemically equivalent to regular production cathodes at 3 1/2" spacing and easily met the LME specification for grade A cathode.

19) Filtration of electrolyte in section 34 with 4" spacing and normal current density resulted in lower concentration of impurities in the cathodes, particularly selenium, tellurium and silver.

20) A greater incidence of anode passivation was evident for the tests at moderately-increased current density, particularly under conditions of high electrolyte strength and/or low electrolyte temperatures.

As a general conclusion to all three campaigns:

21) Monitoring of electrolyte by cyclic voltammetry polarization curves showed promise. Characteristic changes in the curves were evident for different glue additions. Thus, increased glue addition rates were accompanied by a narrowing of the hysteresis of the third and subsequent cycles. This behaviour proved of value in detecting glue upsets in the experimental section.

LABORATORY PLATING TESTS

A small laboratory plating cell was used to gain information from both synthetic and refinery electrolytes using from 4 to 11 day plates. Conclusions can be summarized as follows.

22) For both thiourea-glue and lignin-glue systems, cathode quality was worse at higher current densities, but in both systems an increase in glue improved the cathode at the higher current density.

23) Synthetic and refinery electrolyte gave dramatically different optimum addition agent rates. For optimum deposit quality in the glue-lignin system, much higher glue was necessary for refinery electrolyte, likely due to the presence of background species.

24 The quality of deposits produced by making additions to refinery electrolyte were consistently better than deposits obtained by making additions to synthetic electrolyte.

25) Exceptionally good deposits were obtained using refinery reclaimed acid in synthetic electrolyte. The quality could not be duplicated by using equivalent levels of fresh lignin and glue in synthetic electrolyte. This result points to the beneficial effect of background species present in the reclaimed acid.

POLARIZATION STUDIES

Duplicate equipment for electrochemical studies was installed at both CCCR in Copper Cliff and Inco's laboratory in Mississauga. Procedures were developed at the latter site. The effects of individual components and levelling agents were studied in Mississauga, while experimental section electrolyte polarization curves were obtained in Copper Cliff.

Three techniques, namely, cyclic voltammetry, cyclic galvanometry and potentiostatic transients were used to obtain information on polarization effects of electrolyte components including addition agents. All techniques measure the same kind of data, but display results in different ways. Cyclic voltammetry was most commonly used in this work.

Results can be summarized as follows.

26) Working electrode preparation and procedures for measuring polarization curves must be precisely defined and used by experienced personnel in order to obtain reliable information.

27) Each levelling agent (thiourea, glue or lignin), when added individually to synthetic electrolyte, had distinctive and measurable effects on polarization curves.

28) Sensitivity for measurement in synthetic electrolytes was in the order

thiourea > glue >> lignin

29) Copper levels between 40-50 g/L must be standardized in order to look for effects of addition agents. Acid concentration and Ni concentration are much less critical.

30) The presence of Cl- at 20-25 mg/L caused substantial changes in polarization curves of individual addition agents in synthetic electrolyte.

31) In combination, addition agents interact with each other. Lignin modified the effect of glue and glue modified the effect of thiourea.

32) Refinery electrolyte was much less sensitive to additions of levelling agents than was synthetic electrolyte. Nevertheless small, characteristic changes, particularly in the first cycle peak, were seen in the range 0-10 mg/L for both glue and lignin.

33) Thiourea and glue can be analyzed quantitatively in synthetic electrolyte from cyclic voltammetric information when present separately in the electrolyte. When in combination the technique shows some promise for quantitative measurements, but more work would be necessary for confirmation.

34) Combinations of lignin-glue in synthetic electrolyte showed less polarization response than thiourea-glue. Glue likely could be quantitatively determined in synthetic solutions, but lignin lacks sufficient sensitivity. In refinery electrolyte, measurement of fresh glue alone by polarization techniques appears difficult, particularly at the very low levels used in practice. Lignin in real electrolytes is even more difficult. Apparently the presence of background species in the real electrolyte obscure to a large extent the effect of fresh addition agents.

HULL CELL PLATING TESTS

Hull Cell plating tests were carried out on real and synthetic electrolyte and the conclusions based on the width of the bands produced from these tests were:

35) Glue alone has a pronounced effect up to 5 mg/L in both real and synthetic electrolytes.

36) Lignin alone has a similar effect to glue in synthetic electrolyte up to 1 mg/L and then a reverse effect (widening of the plating zones) up to 10 mg/L. In real electrolyte lignin has no effect.

37) In the presence of 10 mg/L lignin, glue has almost no effect over the whole 0-10 mg/L range in real electrolyte although in synthetic electrolyte glue behaves in an intermediate fashion between that of lignin and glue. Conclusions No. 35 and 37 are consistent with the polarization studies.

MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE AMÉLIORÉE RELATIVE À LA SURVEILLANCE DE LA COMPOSITION DE L'ÉLECTROLYTE À LA RAFFINERIE DE CUIVRE COPPER CLIFF D'INCO

RAPPORT FINAL

PARTIE I: ABRÉGÉ TECHNIQUE

COUVRANT TRAVAIL EFFECTUÉ DU 6 SEPTEMBRE 1985 AU 31 MARS 1987

Soumis par Inco Ltd.

15 juin 1987

Auteurs: B.R. Conard
S. Stupavsky
P. Tyroler
E. Devuyst
J. Ambrose
R. Brisebois
B. Rogers
C. Smith
B. Tandi

CONTRAT CANMET: ISQ85-00148

N° dossier Approvisionnements et Services Canada: 23SQ23440-5-9109

SYNOPSIS

Le but visé par le programme de recherche faisant l'objet du présent document a été d'améliorer la régulation des additifs utilisés à la raffinerie de cuivre Copper Cliff d'Inco. Pour ce faire, il fut construit à Copper Cliff une section expérimentale comprenant 20 cellules commerciales de raffinage de grandeur normale, avec un circuit de recirculation de l'électrolyte, indépendant, et les cellules fonctionnant avec un plus grand écartement anode-cathode. La comparaison fut faite avec un groupe choisi de 20 cellules fonctionnant dans des conditions normales. En même temps, un travail expérimental fut mené à Mississauga, au laboratoire J. Roy Gordon d'Inco (JRGRL), dans le but de mettre au point une technique électrochimique de surveillance des niveaux d'additifs dans l'électrolyte. L'étude porta sur les électrolytes synthétiques et sur la surveillance des flux d'électrolyte dans la section expérimentale.

Le système d'additifs étudié fut la colle-lignine-sel, faisant suite à la combinaison colle-thiourée-sel, utilisée sans succès pendant une brève période. Au cours de cette première période avec la thiourée, il y eut production de cathodes de basse qualité et contaminées de soufre. Les cathodes furent aussi sujettes à la corrosion au niveau de l'interface avec la solution, d'où des problèmes de manipulation.

Lors du travail avec le système colle-lignine-sel, trois densités de courant furent utilisées: une densité élevée (20% plus élevée que la densité normale de 16,3 A/pi^2), une densité modérément élevée (7,5% plus élevée) et une densité normale. À la fin de la période d'étude, des densités de courant moins élevées furent utilisées lors des comparaisons avec les cellules fonctionnant dans la cuve principale.

La colle, la thiourée et la lignine produisent des changements caractéristiques des courbes voltampèremétriques lorsqu'elles sont présentes à des niveaux bas comme 2-5 mg/L, qui sont les niveaux de pratique courante en raffinage. La technique voltampèremétrique a été appliquée avec succès, à un certain nombre de reprises, pour déterminer

les conditions dans lesquelles les apports d'additifs dans la section expérimentale de la cuve sont perturbés.

Il fut aussi possible d'identifier les fois où il y a eu modification des agents d'addition ou changements significatifs de leurs taux d'addition. Cependant, la technique n'est pas assez sensible pour permettre la détermination quantitative des additifs, surtout s'ils sont utilisés sous forme combinée et si l'électrolyte de base vient de la cuve plutôt que d'une simulation avec des réactifs purs. Le problème vient du fait que l'électrolyte réel est compliqué par la présence d'une espèce d'électrolyte retraitée (toujours indéterminée) qui a modifié aussi la forme des courbes et les caractéristiques du placage. Les courbes voltampèremétriques furent aussi influencées par les changements de concentration du cuivre qui, dans des conditions de fonctionnement normales dans la raffinerie, ont varié jusqu'à 20%. Pour ces raisons, il ne fut pas possible de déterminer avec précision, par voltampèremétrie, les concentrations de colle et de lignine. Les études faites avec la cellule de Hull ont abouti aux mêmes conclusions.

La campagne dans la section expérimentale a montré que les meilleurs résultats étaient obtenus à une densité de courant normale, avec le plus grand espacement anode-cathode. Les meilleurs rendements électriques ne compensèrent que partiellement la production potentiellement inférieure à laquelle on peut s'attendre avec un espacement plus large entre l'anode et la cathode. À la densité de courant la plus basse, la régulation des agents d'affinage n'a pas été d'une importance aussi critique et la tendance à la passivation de l'anode a été moindre. Le filtrage de l'électrolyte s'est révélé abaisser les niveaux d'impuretés et réduire les nodules.

ABRÉGÉ TECHNIQUE

BUT

Il est d'usage commun de se servir d'agents d'affinage dans le raffinage du cuivre pour obtenir des cathodes à grains fins, denses et lisses. La colle animale, la thiourée et les chlorures sont les produits les plus communément utilisés et c'est seulement très récemment que des raffineries utilisant ces agents ont mis au point une technologie permettant le contrôle quantitatif des concentrations voulues dans l'électrolyte de la cuve.

La raffinerie de cuivre Copper Cliff (CCCR) d'Inco se départ des pratiques courantes en utilisant un sulfonate de lignine (ci-après appelé lignine) au lieu de la thiourée. Si la régulation des additifs utilisés à CCCR a été, jusqu'à présent, suffisante, le renforcement récent des caractéristiques de pureté des cathodes et le désir d'Inco d'opérer à des densités de courant plus élevées ont nécessité que des améliorations soient apportées à la régulation des additifs. Le but de ce programme de recherche est de mettre au point une technique électrochimique destinée à surveiller et contrôler les additifs de CCCR.

ESSAIS DANS UNE SECTION DE CUVE EXPÉRIMENTALE

Une section expérimentale, comprenant 20 cellules commerciales de raffinage de grandeur normale, avec circuit de recirculation de l'électrolyte indépendant, a été mise au point à CCCR à partir de cellules existantes. Vers la fin du programme, une deuxième série de 20 cellules, avec les additifs et l'électrolyte utilisés normalement, fut incluse dans l'évaluation pour permettre la comparaison avec la section expérimentale. Le travail sur ces sections a été exécuté par le personnel habituel, et la qualité de la cathode a été appréciée par le personnel et au moyen des techniques habituelles de CCCR.

Au cours de ce programme, il fut obtenu quarante-quatre dépôts de quatorze jours, tous à l'espacement le plus large de 4 pouces. Trois campagnes eurent lieu: la première, à une densité de courant élevée (19,5 A/pi^2, 210 A/m^2), avec la combinaison d'additifs colle-thiourée-chlorure: la seconde, à la même densité de courant élevée, avec la combinaison d'additifs colle-lignine-chlorure; alors que la troisième a utilisé des densités de courant modérément élevées (17,5 A/pi^2, 190 A/m^2) et normales (16,3 A/pi^2, 175 A/m^2) et la combinaison colle-lignine-chlorure. Au cours de la troisième campagne, les résultats de la section expérimentale furent comparés avec ceux de 20 cellules fonctionnant dans des conditions normales.

Les résultats de la <u>première campagne</u> peuvent être résumés comme suit:

1) Avec un plus grand espacement (4 po), une densité de courant plus élevée (19,5 A/pi^2, 210 A/m^2) et des anodes plus lourdes (705 livres), il ne fut pas possible d'obtenir régulièrement des cathodes acceptables sur le marché en utilisant le réactif combiné thiourée-colle-sel. Les cathodes étaient souvent à grains épais et stries lâches, avec des valeurs de soufre élevées (7-129 ppm). Même les cathodes lisses et de qualité acceptable, obtenues dans certains tests, contenaient des quantités élevées de soufre (10-34 ppm).

2) Avec l'utilisation de la thiourée, les cathodes ont présenté un phénomène de corrosion précisément à l'interface de la solution, résultant en une production trop élevée de boucles cassées avant et après que ne soient retirées les cathodes finales.

3) Les rendements électriques dans les cellules d'essai furent en moyenne de 10 unités de pourcentage inférieures, approximativement, aux résultats obtenus dans les cellules normales fonctionnant dans des conditions normales.

4) Il semble que le placage ait augmenté la tendance à la passivation de l'anode. Pour empêcher que l'anode ne devienne passive, il fallut augmenter la température de l'électrolyte et diminuer la force de l'électrolyte.

5) Le placage à une densité de courant plus élevée a augmenté le gauchissement de la plaque de départ les tout premiers jours. Le rapprochement de la cathode à l'une des anodes s'est soldé par un dépôt plus grossier sur cette surface.

6) En ce qui concerne la qualité de la cathode, les meilleurs résultats furent obtenus avec les conditions suivantes:

colle: - 0,094 lb/cuve-jour (1,4 mg/L)
thiourée: - 0,047 lb/cuve-jour (0,7 mg/L)
température: - 155°F (68°C) à l'entrée de la cellule
recyclage: - 21 L/minute/cellule
force de l'électrolyte: (Cu + Ni) x H_2SO_4 = 8500 - 10 000
densité de courant: - 19,5 A/pi^2, 210A/m^2

La <u>seconde campagne</u> utilisant comme réactif colle-lignine-chlorure et une densité de courant élevée a donné les résultats suivants:

7) Un cuivre de qualité médiocre a été produit dans la période de transition de six semaines au cours de laquelle la lignine fut réintroduite et la thiourée déplacée de l'électrolyte.

8) Les résultats ne furent pas reproduits d'un essai à l'autre. L'on suppose que les causes de cette non reproductibilité furent (i) le manque de purge du circuit d'essai résultant en un déséquilibre des agents entre les flux de recyclage et d'addition, (ii) une grande quantité d'électrolyte passant par le trop-plein de la cuve supérieure et (iii) la présence de matières solides en suspension.

9) Comparativement aux cellules normales avec espacement de 3-1/2 po, à une densité de courant normale, l'essai a résulté en une diminution de 1 à 3 unités de pourcentage du rendement de la cathode en fonction du courant.

10) Une densité de courant plus élevée a semblé augmenter le gauchissement de la plaque de départ.

11) Les meilleurs résultats avec la combinaison colle-lignine, à une densité de courant élevée, (19,5 A/pi^2, 210 A/m^2) ont été obtenus avec les quantités suivantes:

colle: 0,22 lb/cuve-jour (4,6 mg/L)
lignine: 0,33 lb/cuve-jour (6,9 mg/L)
recyclage: 15 L/minute/cellule

ce qui représente une agumentation significative des deux agents par rapport à la pratique normale de CCCR à une faible densité de courant pour obtenir la qualité de cathode voulue, soit 0,07 lb colle/cuve-jour (2 mg/L) et 0,19 lb lignine/cuve-jour (5,4 mg/L). Ces résultats sont parallèles aux taux d'addition optima trouvés dans la cellule d'essai en utilisant l'électrolyte de raffinerie.

12) Des substances non essentielles dans l'électrolyte en recirculation jouent des rôles importants dans l'affinage. Le système dans lequel les additions de lignine-colle étaient renouvelées mit des semaines à atteindre une condition de l'électrolyte donnant des dépôts satisfaisants. De plus, sans purge de l'électrolyte, une formation toxique d'un agent quelconque eut pour conséquence la détérioration de la qualité du dépôt.

13) Malgré un écartement légèrement plus grand des électrodes, le fonctionnement à une densité de courant plus élevée nécessite un meilleur contrôle des agents d'affinage, de la température de l'électrolyte, de la force de l'électrolyte, de la qualité de la plaque de départ et des caractéristiques de l'anode.

Les résultats de la troisième campagne effectuée à des densités de courant normale et modérément élevée et avec la combinaison colle-lignine-chlorure, peuvent être résumés comme suit:

14) Les résultats en ce qui concerne la qualité de la cathode, le rendement électrique et la productivité par cellule, furent généralement reproduits d'un essai à l'autre.

15) Si l'on compare avec l'écartement normal de 3,5 pouces à une densité de courant normale, l'écartement de 4 pouces a entraîné une réduction d'ensemble de 45% du nombre des courts-circuits aux densités de courant normale et modérément élevée (17,5 A/pi^2).

16) Avec un écartement de 4 pouces et une densité de courant normale, le rendement électrique fut en moyenne de 97% et la productivité de 625 lb/cuve-jour. Globalement, 94% des dépôts cathodiques furent jugés acceptables pour la vente directe sur le marché. La nodulosité de la cathode a été classée ainsi: faible (83%), moyenne (11%) et importante (6%). La striation fut dense.

17) Avec un écartement de 4 pouces et une densité de courant modérément élevée, l'état physique de la cathode s'est légèrement détérioré comparativement au fonctionnement en conditions normales. La densité de courant plus élevée a entraîné la formation de dépôts légèrement plus grossiers, aux stries plus lâches, avec la survenue de nodules plus nombreux. En tout, 87% des dépôts cathodiques furent considérés acceptables pour le marché. La nodulosité de la cathode a été classée ainsi: faible (52%), moyenne (35%) et importante (13%). Le rendement électrique fut en moyenne de 95% et la productivité de 650 lb/cuve-jour.

18) Les cathodes obtenues à des densités de courant normale et modérément élevée furent chimiquement équivalentes aux cathodes de production courante, obtenues avec un écartement de 3-1/2 po, et facilement conformes à la norme de LME relative à la cathode de qualité A.

19) Le filtrage de l'électrolyte dans la section 34 à écartement des électrodes de 4 po et sous une densité de courant normale a résulté en une plus faible concentration d'impuretés dans les cathodes, en particulier le sélénium, le tellurium et l'argent.

20) La passivation de l'anode s'est produite clairement à une plus grande fréquence dans le cas des essais effectués à une densité de courant modérément élevée et en particulier avec l'électrolyte de force élevée et/ou des températures de l'électrolyte faibles.

En conclusion générale de ces trois campagnes:

21) La surveillance de l'électrolyte au moyen des courbes de polarisation par voltampèremétrie cyclique s'est révélée prometteuse. Les changements caractéristiques des courbes furent évidents avec des apports différents de colle. Ainsi, l'augmentation des taux de colle s'est accompagnée d'un resserrement de l'hystérésis du troisième cycle et des cycles suivants. Ce comportement s'est révélé appréciable pour détecter les perturbations dans les apports de colle de la section expérimentale.

ESSAIS DE PLACAGE EN LABORATOIRE

Une petite cellule de placage fut utilisée au laboratoire en vue d'obtenir des informations concernant les électrolytes de raffinage et les électrolytes synthétiques en se servant de plaques pendant une durée allant de 4 à 11 jours. Les conclusions peuvent être résumées comme suit:

22) Dans les deux systèmes, celui avec colle-thiourée et celui avec colle-lignine, la qualité de la cathode était inférieure à des densités de courant supérieures; mais dans les deux cas, une augmentation de colle a amélioré la cathode à une densité de courant plus élevée.

23) Le taux des additifs donnant des résultats optima a été considérablement différent selon le type d'électrolyte utilisé, synthétique ou de raffinage. Dans le cas de l'électrolyte de raffinage, il fut nécessaire, avec le système colle-lignine, d'ajouter une bien plus grande quantité de colle pour obtenir un placage de la meilleure qualité, ceci vraisemblablement en raison de la présence des substances dites non essentielles.

24) La qualité des dépôts produits avec les additifs et l'électrolyte de raffinage fut toujours meilleure qu'avec les additifs et l'électrolyte synthétique.

25) Il fut obtenu des placages d'une qualité exceptionnelle en utilisant un acide de sous-produit de raffinage dans l'électrolyte synthétique. La qualité ne put être reproduite avec des taux équivalents d'apports de colle et de lignine dans l'électrolyte synthétique. Ce résultat souligne l'effet bénéfique des substances non essentielles présentes dans l'acide de récupération.

ÉTUDES DE POLARISATION

Deux équipements identiques permettant des études électrochimiques furent installés, l'un à CCCR, à Copper Cliff, et l'autre au laboratoire d'Inco, à Mississauga. Les méthodes furent mises au point au laboratoire d'Inco. Les effets de chacun des composés et agents d'affinage furent étudiés à Mississauga, alors que CCCR se chargea des courbes de polarisation de l'électrolyte dans la section expérimentale.

Trois techniques ont servi à obtenir des informations sur les effets de polarisation des constituants de l'électrolyte, y compris des additifs. Ce sont la voltampèremétrie cyclique, la galvanométrique cyclique et les transitoires potentio-statiques. Toutes les techniques mesurent les mêmes données, mais en les visualisant différemment. La voltampèremétrie cyclique fut la plus communément utilisée dans ce travail.

Les résultats peuvent se résumer ainsi:

26) Pour obtenir des informations sûres, il est impératif que la préparation d'une électrode de travail et que les méthodes de préparation des courbes de polarisation soient définies avec précision et mises en oeuvre par un personnel expérimenté.

27) Chaque agent d'affinage (thiourée, colle ou lignine), ajouté individuellement à l'électrolyte synthétique avait des effets différents et mesurables sur les courbes de polarisation.

28) La sensibilité à la mesure des effets de polarisation dans les électrolytes synthétiques fut la suivante:

thiourée $>$ colle $\gg$ lignine

29) Le niveau de cuivre doit être uniformisé à une valeur de 40-50 g/L afin d'étudier les effets des additifs. Les concentrations en acide et en nickel sont d'une importance nettement moindre.

30) La présence de Cl- au taux de 20-25 mg/L a entraîné des modifications considérables des courbes de polarisation de chacun des additifs ajouté séparément à l'électrolyte synthétique.

31) S'ils sont combinés, les additifs réagissent les uns avec les autres. La lignine a modifié l'effet de la colle et la colle a modifié l'effet de la thiourée.

32) L'électrolyte de raffinage fut beaucoup moins sensible aux additions d'agents d'affinage que l'électrolyte synthétique. Néanmoins, de faibles changements caractéristiques, en particulier à la crête du premier cycle, furent notés aux valeurs 0-10 mg/L, à la fois pour la colle et la lignine.

33) La thiourée et la colle, si elles sont seules dans l'électrolyte synthétique, peuvent être analysées quantitativement à partir des informations obtenues par voltampèremétrie cyclique. Si elles sont combinées, la technique indique quelque promesse de mesures quantitatives possibles, mais d'autres travaux sont nécessaires pour confirmer cette éventualité.

34) Les combinaisons de colle-lignine dans l'électrolyte synthétique ont montré une réponse de polarisation moindre que la colle-thiourée. Il serait vraisemblablement possible de mesurer quantitativement la colle dans les solutions synthétiques, mais la sensibilité de la lignine est insuffisante. Dans une solution électrolytique de raffinage, la mesure d'un apport de colle seule au moyen des techniques de polarisation apparaît difficile, en particulier aux taux très bas utilisés en pratique courante. Pour ce qui est de la lignine dans les solutions électrolytiques de raffinage, la mesure est encore plus difficile. Apparemment, la présence de substances non essentielles dans l'électrolyte de raffinerie obscurcit dans une grande mesure l'effet d'un apport d'additifs.

ESSAIS DE PLACAGE EN CELLULE DE HULL

Des essais de placage en cellule de Hull furent menés avec des électrolytes synthétiques et de raffinage. Les conclusions, basées sur la largeur des bandes produites, sont les suivantes:

35) La colle seule, a eu un effet prononcé jusqu'à 5 mg/L, dans l'électrolyte synthétique et celui de raffinage.

36) La lignine seule a eu un effet semblable à la colle dans l'électrolyte synthétique jusqu'au taux de 1 mg/L, et un effet inverse (élargissement des zones de placage) jusqu'à des taux de 10 mg/L. Dans l'électrolyte de raffinage, la lignine n'a pas d'effet.

37) En présence de lignine à 10 mg/L, la colle n'a pratiquement aucun effet dans l'électrolyte de raffinerie sur pratiquement toute la gamme, de 0 à 10 mg/L, bien que dans l'électrolyte synthétique, la colle se comporte de façon intermédiaire entre la lignine et la colle. Les conclusions énoncées aux paragraphes 35 et 37 s'accordent avec les études de polarisation.